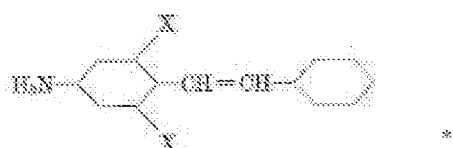


CH 332480

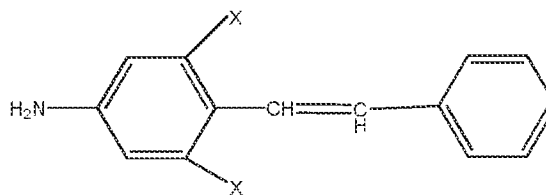
Page 18, lines 27-49

Translated by the McElroy Translation CompanyClaim

A method of producing novel fluorescent monotriazole compounds, characterized in that a diazotized 4-aminostilbene compound of the formula



which, in the X positions, is free from sulfonic acid groups but which, in at least one of the benzene residues, contains a substituent, is combined with an optionally substituted aminonaphthalene, which couples in the adjacent position to the amino group, to form the o-amino azo dye which is subsequently oxidized to obtain the analogous 1,2,3-triazole compound, with the components being selected to ensure that the aromatic moieties do not contain any chromogenic and bathochromic substituents, but together contain one to four acidically dissociating and, under salt formation, water-solubilizing groups.



\* Applicants presume this chemical structure should be



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

# PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 31. Oktober 1968

Klasse 36 p

Dr. Reinhard Zweidler, Basel, und Dr. Ernst Keller, Binningen,  
sind als Erfinder genannt worden

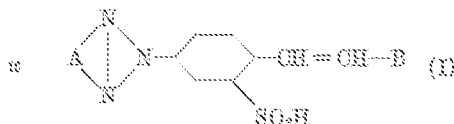
## HAUPTPATENT

J. R. Geigy AG, Basel

Gesuch eingereicht: 28. August 1964, 20 Uhr — Patent eingetragen: 15. September 1968

### Verfahren zur Herstellung fluoreszierender Monotriazolverbindungen

In der Schweizer Patentschrift Nr. 366857 sind 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazolverbindungen der allgemeinen Formel I beschrieben, die sich in der Form ihrer wasserlöslichen Salze als optische Aufhellungsmittel für Cellulosefasern eignen, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.



In dieser Formel bedeuten A einen an benachbarten  $\alpha,\beta$ -Stellungen mit dem Triazolring verbundenen Naphthalinrest, der unter Ausschluss von farberzeugenden Substituenten, nämlich chromophoren und auxochromen Gruppen, noch beliebig weitersubstituiert sein kann, und B einen Benzolrest, der keine farberzeugende Substituenten, d. h. weder auxochrome und chromophore Gruppen, noch stark positivierende Acylamino- und Triazinylaminogruppen, insbesondere in  $\alpha$ - oder  $p$ -Stellung zur Äthylensbrücke, enthalten darf, im übrigen aber ebenfalls noch weitere ähnliche Substituenten enthalten kann. Unter auxochromen und chromophoren Gruppen sind dabei hier wie auch im folgenden die klassischen Substituenten der Witschen Fartheorie verstanden, beispielsweise die aromatisch gebundene Hydroxyl-, Amino-, Alkyl-, Dialkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Arylamino- bzw. die

Nitro- oder die Arylasegruppe. Im Naphthalin- und Stilbenrest zulässige Substituenten sind beispielsweise die Alkyl-, Alkoxy-, Cyan-, Carboxyl-, Sulfonsäuregruppen sowie die Halogene.

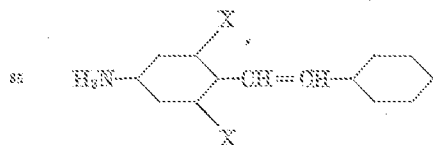
Bei der Weiterbearbeitung des Erfindungsgegenstandes wurde nun gefunden, daß man ebenfalls wertvolle optische Aufhellungsmittel für Textilfasern oder Papier erhält, wenn man unter Einhaltung der mitgeteilten beschränkenden Bedingungen bezüglich der auxochromen und chromophoren, der Acylamino- und Triazinylaminogruppen der allgemeinen Formel I analoge Verbindungen herstellt, worin der sulfurierte Benzolring verändert ist.

Die Veränderung kann darin bestehen, daß diese Sulfonsäuregruppe abgewandelt, beispielsweise durch eine Sulfonsäurearylester-, die Sulfonsäureamid-, eine am Stickstoffatom aliphatisch, araliphatisch, cyclicaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch substituierte oder eine am Stickstoff acylierte Sulfonsäureamidgruppe ersetzt ist. Sie kann ferner darin bestehen, daß diese Sulfonsäuregruppe durch einen andern Substituenten ersetzt ist, vorzugsweise einen elektrophilen Substituenten, wie beispielsweise die Carboxyl-, die Cyan-, eine Alkyl- oder Arylsulfonylgruppe oder gegebenenfalls auch durch ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe. Sie kann unter bestimmten Bedingungen auch darin be-



stehen, daß ein zur Äthylendückenbindung o-ständiger Substituent fehlt. Es kann schließlich darin bestehen, daß mehrere von der Sulfonsäuregruppe verschiedene zulässige Substituenten vorhanden sind, wovon mindestens einer und vorzugsweise zwei in o-Stellung zur Äthylendücke. Sofern der mit dem Triazolring verbundene Benzolring keinen zur Äthylendückenbindung o-ständigen Substituenten aufweist, ist es Bedingung, daß der Benzolring B zweckmäßig substituiert ist. Er muß in diesem Fall entweder einerseits in o-Stellung zur Äthylendücke einen Substituenten enthalten, vorzugsweise einen elektrophilen Substituenten, wie beispielsweise die Sulfonsäuregruppe, die Carboxyl- oder die Cyangruppe, oder ein Halogenatom, oder dann in p-Stellung zur Äthylendückenbindung vorzugsweise negativ substituiert sein, insbesondere durch eine gegebenenfalls abgewandelte Sulfonsäuregruppe oder eine Alkyl- oder Arylsulfonylgruppe. Die Bedeutung dieser Substitution des Stilbenrestes ergibt sich aus der Tatsache, daß ähnliche 2-Stilbyl-naphthotriazolverbindungen mit unsubstituiertem Stilbenrest keine oder doch eine für praktische Zwecke ungenügende, sehr geringe Fluoreszenz aufweisen.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung neuer fluoreszierender Monotriazolverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine diazotierte 4-Aminostilbenverbindung der Formel



welche in den Stellungen X von Sulfonsäuregruppen frei ist, aber in mindestens einem der Benzolreste einen Substituenten aufweist, mit einem in Nachbarsstellung zur Aminogruppe kuppelnden, gegebenenfalls substituierten Aminonaphthalin zum o-Aminoazofarbstoff vereinigt und diesen zur entsprechenden 1,2,3-Triazolverbindung oxydiert, wobei man die Komponenten so wählt, daß die aromatischen Reste keine farberzeugenden und farbverle-

tenden Substituenten, zusammen jedoch eine bis vier sauer dissozierende, unter Salzbildung wasserlöslich machende Gruppen enthalten.

Als sauer dissozierende, unter Salzbildung wasserlöslich machende Gruppen kommen vorzugsweise die Sulfonsäuregruppe und die Carboxylgruppe in Betracht, gegebenenfalls auch noch am Stickstoff acylierte Sulfonamidgruppen, wie beispielsweise eine Sulfonsäurealkylsulfonimid-, eine Sulfonsäure-arylsulfonimid-, eine Sulfonsäure-alkylsulfonimid oder eine Sulfonsäure-arylsulfonimidgruppe. Es können zugleich verschiedene Arten von sauren, wasserlöslich machenden Gruppen vorhanden sein, und diese können sich entweder nur im Naphthalinrest oder nur im Stilbenrest oder in beiden Resten zugleich befinden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren benutzbare 4-Aminostilbenverbindungen sind beispielsweise nach folgenden Methoden erhältlich:

a) Durch Kondensation von 4-Nitrotoluolverbindungen, welche in 2-Stellung einen elektrophilen Substituenten enthalten, beispielsweise eine Sulfonsäurearylester-, eine Sulfonsäureamid-, eine Alkyl- oder Arylsulfonyl-, eine Cyan- oder eine Carboxylgruppe, mit Benzaldehyd und seinen kondensationsfähigen Abkömmlingen in Gegenwart von Piperidin nach der Methode von Thiele, wobei der Benzaldehyd beispielsweise durch Alkyl-, Alkoxy-, Sulfonsäureamid-, Alkylsulfonyl-, Sulfonsäurearylestergruppen und durch Halogen ringsubstituiert sein kann;

b) durch Reduktion der o-Nitro- zur Aminogruppe in den nach Thiele aus 2,4-Dinitrotoluolen und gegebenenfalls ringsubstituierten Benzaldehyden besonders leicht zugänglichen 2,4-Dinitrostilbenen, Diazotierung der Aminogruppe und Verkochung der Diazogruppe in niederen Alkoholen oder nach Sandmeyer in Gegenwart von Kupfersalzen und Reduktion der p-Nitro- zur Aminogruppe;

c) aus gegebenenfalls weitersubstituierten, diazotierten p-Nitranilinen und gegebenenfalls ringsubstituierten Zimtsäuren nach der Methode von Meerwein und Reduktion der Nitro-

zur Aminogruppe in den unter Stickstoff- und Kohlensäureabspaltung erhaltenen Stilbenen;

d) durch Kondensation von geeignet substituierten Aldehyden und Phenyllessigsäuren nach Fischer unter Kohlensäureabspaltung, wobei die eine Komponente in p-Stellung zum kondensierenden Substituenten einen in eine primäre Aminogruppe umwandelbaren Substituenten, beispielsweise eine Nitro- oder eine Acylaminogruppe, enthalten und in geeigneter Stellung ein weiterer wässriger Substituent vorhanden sein muß.

Einige Beispiele von im erfindungsgemäßen Verfahren brauchbaren 4-Aminostilbenverbindungen, auf welche die Erfindung aber keineswegs beschränkt ist, sind im folgenden aufgeführt: 2-Cyan-4-aminostilben, 2-Carboxy-4-aminostilben, 2-Sulfonsäurephenyl-, -o- oder -p-kresylester-4-aminostilben, 2-Methylsulfonyl-, 2-Äthylsulfonyl-, 2-Vinylsulfonyl-, 2-Butylsulfonyl-4-aminostilben, 2-p-Tolylsulfonyl- oder 2-(2',4'- oder 3',4'-Xylylsulfonyl)-4-aminostilben, 4-Aminostilben-2-sulfonsäure-dimethyl- oder -diäthylamid, 2-Methyl-4-aminostilben-2'- oder -4'-sulfonsäure, 2-Fluor- oder 2-Chlor-4-aminostilben-2'- oder -4'-sulfonsäure, 2-Methoxy- oder 2-Äthoxy-4-aminostilben-2'- oder -4'-sulfonsäure, 4-Aminostilben-2'-sulfonsäure, 4-Amino-2'-chlorostilben-5'-sulfonsäure, 4-Aminostilben-4'-sulfonsäure, 4-Amino-2'- oder -4'-methylsulfonyl- oder -äthylsulfonylstilben, 4-Aminostilben-2'- oder -4'-sulfonsäure-dimethyl- oder -diäthylamid, 4-Aminostilben-2-sulfonsäure-acetimid, 4-Aminostilben-2-sulfonsäure-benzoylmid, 4-Aminostilben-2-sulfonsäure-methylsulfid, 4-Aminostilben-2-sulfonsäure-benzolsulfid, 4-Aminostilben-2-sulfonsäure-p-chlor- oder -p-methylbenzolsulfimid.

Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, können die erfindungsgemäß verwendbaren 4-Aminostilbenverbindungen und folglich die erfindungsgemäßen 2-Stilbylnaphthotriazolverbindungen im Stilbenrest folgende zulässigen Substituenten enthalten:

a) Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise niedermolekulare Alkylgruppen und insbesondere Methylgruppen, aber auch iso-Propyl-,

tert. Butyl- oder Amylgruppen oder Phenylgruppen,

b) Äthergruppen, vorzugsweise Methoxy- oder Äthoxygruppen, gegebenenfalls aber auch Propoxy-, Butoxy-, Benzoyloxy- oder Phenoxygruppen,

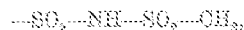
c) Halogene, vorzugsweise Chlor, aber auch Fluor oder Brom,

d) Carboxy- und Cyangruppen, gegebenenfalls auch weiter abgewandelte Carboxylgruppen, beispielsweise Carbonsäureamid- oder Carbonsäureanilidgruppen,

e) Sulfonsäuregruppen und abgewandelte Sulfonsäuregruppen, wie Sulfonsäureestergruppen, beispielsweise Sulfonsäurephenyl-, -o-, -m- oder -p-kresylestergruppen, Sulfonsäure-o- oder -p-chlorphenylestergruppen,

Sulfonsäureamidgruppen, beispielsweise die Sulfonsäureamid-, methylamid-, -äthylamid-, -oxäthylamid-, dimethylamid- oder -diäthylamidgruppe, die Sulfonsäurephenylamid-, -N-methyl- oder -N-äthylphenylamidgruppe, die Sulfonsäurepiperidyl- oder morpholidgruppe,

Sulfonsäureacylmidgruppen, beispielsweise die Sulfonsäure-methylsulfinidgruppe



die Sulfonsäureacetyl- oder -benzoylmidgruppe  $\text{---SO}_2\text{---NH---CO---R}$  ( $R = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),

f) Sulfongruppen, vorzugsweise Alkylsulfon-, aber auch Arylsulfongruppen, wie beispielsweise die Methyl-, Äthyl-, Vinyl-, n-Butyl-sulfonylgruppe, die p-Tolyl-, 2,4- oder 3,4-Xylylsulfonylgruppe.

Die genannten 4-Aminostilbenverbindungen können zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Diazoverbindungen je nach Substitution entweder indirekt diazotiert werden durch Zutropfen einer Natriumnitrit enthaltenden Lösung der wasserlöslichen Alkalisalze auf kalte Mineralsäuren oder direkt in Gegenwart von inerten organischen oder anorganischen Lösungsmitteln und Mineralsäure mit Alkalinitrit oder Nitrosylschwefelsäure. Als inerte Lösungsvermittler kommen

niedere Alkohole, Fettsäuren oder Ketone oder konzentrierte Schwefelsäure in Betracht.

Als Kupplungskomponenten sind die im Schweizer Patent Nr. 302533 beschriebenen verwendbar, nämlich in 1-Stellung kuppelnde 2-Aminonaphthalinverbindungen, wie 2-Naphthylamin und vorzugsweise dessen Sulfonsäuren, gegebenenfalls auch die Carbon- und die sulfurierten Carbonsäuren, ferner die in 2-Stellung kuppelnden 1-Aminonaphthalinverbindungen mit besetzter oder behinderter 4-Stellung, insbesondere die entsprechenden Sulfonsäuren. Als weitere im Naphthalinrest zulässige Substituenten kommen Halogene, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Acylamino- und Sulfonsäuresamidgruppen in Betracht.

Die Kupplung wird mit Vorteil in schwach-saurem Mittel durchgeführt, wobei die Komponenten so zu wählen sind, daß im Endprodukt mindestens eine saure, unter Salzbildung wasserlöslich machende Gruppe vorhanden ist.

Die Oxydation der o-Aminozofarbstoffe zur 1,2,3-Triazolverbindung kann ebenfalls nach bereits bekannten, im Schweizer Patent Nr. 302533 ausführlicher beschriebenen Methoden, entweder mit Alkalihypochloriten oder mit Kupritetramminulfat und Luft in wässriger oder wässrig-pyridinischer Lösung erfolgen.

Die rohen 2-Stilbyltrialzolverbindungen können gereinigt werden, indem man sie mit Reduktionsmitteln wie Alkalihydrosulfit behandelt oder gegebenenfalls mit Alkalisulfiden

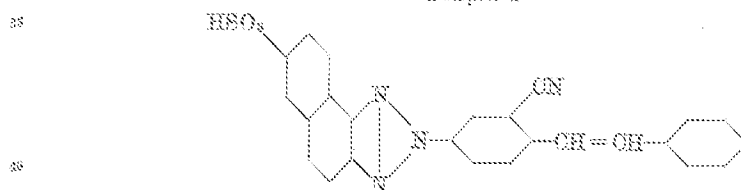
entkupfert und schließlich aus Wasser oder organisch-wässrigen Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

Die neuen 2-Stilbylnaphthotriazolverbindungen stellen in der Form ihrer Alkalisalze hellgelbe Pulver dar, die sich in Wasser je nach Zusammensetzung mehr oder weniger leicht zu praktisch farblosen, im ultravioletten Licht violettblau bis grünblau fluoreszierenden Lösungen auflösen und in Abhängigkeit von ihrer Substitution eine mehr oder weniger große Affinität zu Cellulose, Superpolyamid- und Superpolyurethanfasern besitzen, welchen sie schon in sehr geringen, üblichen Konzentrationen einen weißeren Aspekt im Tageslicht verleihen, der durch eine bemerkenswert gute Beständigkeit gegenüber Oxydationsmitteln, wie sie beispielsweise in der chemischen Bleiche von Cellulosefasern üblich sind, ausgezeichnet ist.

Die neuen 2-Stilbylnaphthotriazolverbindungen können Seife oder synthetischen Waschmitteln einverleibt, in Wasch- oder Spülflotten oder auch in hypochlorithaltigen chemischen Bleichflotten verwendet werden, da sie durch gute Chlorverträglichkeit ausgezeichnet sind.

In den folgenden Beispielen werden die Teile, sofern nichts anderes vermerkt ist, als Gewichtsteile verstanden und die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben. Gewichtsteile stehen zu Volumteilen im gleichen Verhältnis wie Kilogramm zu Liter.

#### Beispiel 1



22,0 Teile 4-Amino-2-cyano-stilben werden in 300 Teilen 80%-iger Essigsäure mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure gelöst, mit 150 Teilen Eis versetzt und bei einer Temperatur von 5-8° mit einer wässrigen Lösung von 6,9 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die erhaltene

Diazoverbindung wird hierauf mit einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes von 22,3 Teilen 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat versetzt. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen und abfiltriert. Der feuchte

o-Aminozufarbstoff wird unter Zugabe einer wässrigen Lösung von 6 Teilen Natriumhydroxyd in 500 Teilen Pyridin warm gelöst und hierauf bei einer Temperatur von 80—85° innerhalb ½ Stunde 150 Teile einer etwa 17%igen Natriumhypochloritlösung zuge-  
 5 tropft. Man steigert die Temperatur langsam auf 70—80° und rührt bis zum vollständigen Verschwinden des Farbstoffes aus. Hierauf  
 10 wird das Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert, wobei zu Beginn der Wasserdampfdestillation reduzierbare Oxydationsprodukte durch Zugabe von 3—8 Teilen Natriumhydroxyd  
 15 zerstört werden. Die ausgeschiedene Triazol-  
 20 verbindung wird von der Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält das Natriumsalz der 2-(2''-Cyan-stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-5'-sulfonsäure als gelblichweißes, in  
 25 Wasser schwer lösliches Pulver. Das Produkt ist ein wertvolles Aufhellungsmittel für Cellulosefasern, lineare Polyamidfasern wie Nylon usw. sowie für Seifen und synthetische Wasch-  
 30 mittel. Es verleiht diesen mehr oder weniger  
 35 weißen Fasern eine reine blauschichtige Weiß-  
 40 färbung. Es ist gut licht- und chlorrecht und kann ohne Verlust an optischer Wirkung in Textilbehandlungsflotten verwendet werden, welche aktives Chlor enthalten. Auch die

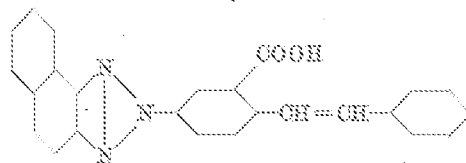
Nachbehandlung der damit aufgehellten Texti-  
 45 lfasern mit üblichen, aktives Chlor enthal-  
 50 tenden Bleichmitteln beeinträchtigt die Weiß-  
 55 färbung nicht.

Werden im obigen Beispiel anstelle der 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure 50,3 Teile 2-Amino-naphthalin-5,7-disulfonsäure verwendet und der so erhaltene o-Aminozufarbstoff in  
 55 wässriger Lösung mit einer Natriumhypochloritlösung zur Triazolverbindung oxydiert, so erhält man das Dinatriumsalz der 2-(2''-Cyan-stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-5',7'-disulfonsäure als gelbliches, mäßig wasserlös-  
 60 liches Pulver. Das Produkt stellt ein wert-  
 65 volles Aufhellungsmittel für Cellulosefasern sowie für Seifen und synthetische Waschmittel dar.

Das im obigen Beispiel verwendete 4-  
 70 Amino-2-cyan-stilben wird auf folgende Weise dargestellt:

25 Teile 4-Nitro-2-cyan-stilben (erhältlich nach Ullmann, B. 41, 2236) werden mit 80  
 75 Teilen angesäuerten Gußbleimspänen in einem  
 80 Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser reduziert. Man erhält das 4-Amino-2-cyan-stilben als hellgelbliches Pulver. Es zeigt aus Alkohol umkristallisiert den  
 85 Schmelzpunkt 125—127°.

### Beispiel 2



In 250 Teilen 80%iger Essigsäure werden  
 23,5 Teile 4-Aminostilben-2-carbonsäure gelöst,  
 25 Teile konzentrierter Salzsäure und 150  
 30 Teile Eis zugegeben und bei einer Temperatur  
 35 von 5—8° mit einer wässrigen Lösung von 6,9  
 40 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Zur gut ge-  
 45 kühlten Diazoverbindung läßt man eine 40 bis  
 45° warme Lösung von 14,3 Teilen 2-Amino-  
 50 naphthalin und 10 Teilen konzentrierter Salz-  
 55 säure in 200 Teilen Wasser anlaufen. Hierauf  
 60 wird bei einer Temperatur von 15—18° eine

wässrige Lösung von 40 Teilen kristallisiertem Natriumacetat so zuge-  
 65 tropft, daß sich die  
 70 Reaktion der Kupplung immer im schwach  
 75 alkalischen Gebiet befindet. Man isoliert  
 80 den o-Aminozufarbstoff, löst ihn bei einer  
 85 Temperatur von 90—95° in Pyridin, gibt eine  
 90 Mischung von 60 Teilen kristallisiertem Kup-  
 95 fersulfat in 240 Teilen Wasser und 120 Teilen  
 100 konzentriertem Ammoniak zu und verrührt,  
 105 bei einer Temperatur von 90—95° bis zur  
 110 vollständigen Oxydation des Farbstoffes. Nach

dem Erkalten wird unter Zugabe von Kochsalz die wäßrige, kupfersalzhaltige Schicht vom Pyridin abgetrennt, die pyridinische Schicht mehrfach mit ammoniakhaltiger Kochsalzlösung gewaschen und anschließend unter Zugabe von 10 Teilen Natriumhydroxyd und 2—5 Teilen Natriumhydroxyd mit dem Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt in heißem, wäßrigem Äthylenglykolmonomethyläther gelöst, unter Zugabe von etwas Tierkohle heiß filtriert und das Filtrat in das 4—5fache Volumen einer etwa 10%igen Kochsalzlösung gegossen. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-carbonsäure als gelbliches, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das Produkt ist ein wertvolles Aufhellungsmittel für Cellulose, lacare Polyamidfasern, Kunststoffe, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Copolymere usw. Die damit erzeugte Aufhellung zeichnet sich durch gute Behaltlichkeit, insbesondere eine gute Chlorbeständigkeit, aus. Auch Celluloseester, wie Celluloseacetat, werden durch Behandlung mit

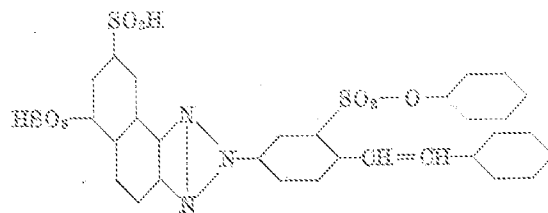
einer Seifendispersion des neuen Produktes aufgehellt. Ferner kann die Verbindung den organischen Lösungsmitteln zugesetzt werden, welche zur chemischen Reinigung von Textilfasern benutzt werden. Die soart gereinigten Textilfasern weisen ein weißeres Aussehen auf.

Eine auf Cellulosefasern ebenfalls optisch wirksame Verbindung wird erhalten, wenn man das 2-Amino-naphthalin durch 22,3 Teile 2-Amino-naphthalin-4-sulfonsäure ersetzt. Durch Oxydation des erhaltenen o-Aminoazofarbstoffes erhält man das Dinatriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-carbonsäure-6'-sulfonsäure als gelbliches, in Wasser mäßig lösliches Pulver.

Die im obigen Beispiel genannte 4-Aminostilben-2-carbonsäure wird auf folgende Art erhalten:

27 Teile 4-Nitro-stilben-2-carbonsäure (erhältlich nach Pfeiffer, B. 44, 1119) werden mit 20 Teilen angesätzten Gußeisenspänen in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser reduziert. Man erhält die 4-Aminostilben-2-carbonsäure als blassgelbliches Pulver.

### Beispiel 3



36,1 Teile 4-Amino-stilben-2-sulfonsäurephenylester werden in 120 Teilen Eisessig unter Zugabe von 25 Teilen konzentrierter Salzsäure gelöst und nach der weiteren Zugabe von 100 Teilen Eis bei einer Temperatur von 10—12° mit einer wäßrigen Lösung von 8,9 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoverbindung wird mit einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes von 80,2 Teilen 2-Aminonaphthalin-6,7-disulfonsäure und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat vereinigt. Als Lösungsvermittler werden mit Vorteil noch

2—5% technisches Pyridin hinzugegeben. Nach beendeter Kupplung wird der o-Aminoazofarbstoff isoliert, anschließend in warmem Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 60 Teilen kristallisiertem Kupferpulver in 240 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 50 bis 65° zum Triazol oxydiert. Nach beendeter Oxydation wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und 120 Teile konzentrierter Ammoniak zugesetzt. Anschließend werden, wie in Beispiel 2 beschrieben, erst die Kupferlake und hierauf das Pyridin abgetrennt. Man erhält

formamid oder Äthylenglykolmonomethyläther leicht löslich.

Durch Kupplung der Diazverbindung des 4-Amino-stilben-2-(1',3'-dimethylphenyl)sulfons mit 30,3 Teilen 2-Amino-naphthalin-5,7-disulfonsäure und Oxydation des Farbstoffes zur Triazolverbindung erhält man das Dinatriumsalz der 2-(3-(4,4'')-(naphtho-1',3':4,5)-1,2,3-triazol-2'')-(1,3-dimethylphenyl)sulfon)-5,7'-disulfonsäure als gelbes, in Wasser mäßig lösliches Pulver.

Die beiden letztgenannten Triazolverbindungen sind ebenfalls wertvolle Aufhellungsmittel für lineare Polyamidfaser, wie Nylon usw. Die damit erhaltenen Aufhellungseffekte zeichnen sich durch ihre vorzügliche Chlorbeständigkeit und eine gute Lichtechtheit aus.

Die im obigen Beispiel verwendeten Zwischenprodukte können auf folgende Weise erhalten werden:

22,3 Teile 4-nitro-toluolsulfonsäures Natrium werden in 100 Teilen Toluol mit 12 Teilen Dimethylsulfat und 10 Teilen Magnesiumoxyd während 2—4 Stunden unter Rückfluß verrührt. Das so erhaltene 4-Nitro-toluol-2-methylsulfon ist ein weißes Pulver und zeigt aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 118—120°. 21,5 Teile dieses 4-Nitro-toluol-2-methylsulfons werden mit 12 Teilen Benzaldehyd und 2 Teilen Piperidin bei einer Temperatur von 145—150° während 4 Stunden zum 4-Nitrostilben-2-(1',3'-dimethylphenyl)sulfon kondensiert. Aus Eisessig umkristallisiert stellt das Produkt ein

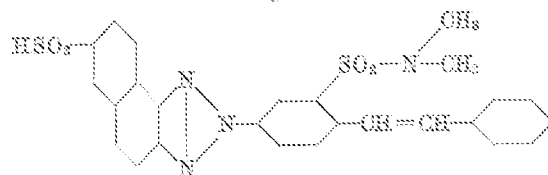
gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 186—188° dar.

30,3 Teile dieses 4-Nitrostilben-2-methylsulfons werden nach dem Verfahren von Bechamp mit 30 Teilen angelöteten Gußeisenspänen in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser reduziert. Man erhält das 4-Amino-stilben-2-methylsulfon als orangegelbes Pulver. Aus Alkohol umkristallisiert zeigt die Verbindung den Schmelzpunkt 131—133°.

Das 4-Amino-stilben-2-(1',3'-dimethylphenyl)sulfon) wird wie folgt erhalten:

Man erwärmt 118 Teile 4-Nitro-toluol-2-sulfonsäurechlorid mit 400 Teilen m-Xylol und 10 Teilen Ferri-chlorid unter Rückfluß bis zur beendeten Salzsäureabspaltung zum Sieden. Das überschüssige m-Xylol wird durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. 71 Teile des erhaltenen 8-Nitro-6,3',4'-trimethyl-1,1'-diphenylsulfons werden mit 25 Teilen Benzaldehyd unter Zugabe von 2 Teilen Piperidin zum 4-Nitrostilben-2-(1',3'-dimethylphenyl)sulfon kondensiert. 39,3 Teile dieser Verbindung werden nach dem Verfahren von Bechamp mit 30 Teilen angelöteten Gußeisenspänen in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser reduziert. Man erhält das 4-Amino-stilben-2-(1',3'-dimethylphenyl)sulfon) als gelbliches Pulver; es zeigt, aus einem Benzol-Benzin-Gemisch umkristallisiert, den Schmelzpunkt 138—140°.

#### Beispiel 5



30,2 Teile 4-Amino-stilben-2-sulfonsäuredimethylamid werden mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure in 300 Teilen Eisessig gelöst, 150 Teile Eis zugegeben und bei einer Temperatur von 10—12° mit einer wässrigen Lösung von 6,9 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die

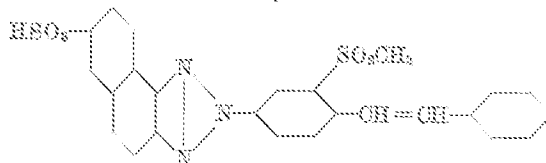
erhaltene Diazverbindung wird hierauf mit einer wässrigen Lösung von 22,3 Teilen 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure, 4,6 Teilen Natriumhydroxyd und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat versetzt. Nach beendeter Kupplung wird der erhaltene o-Aminoazofar-



das Dinatriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-5',7'-disulfonsäure als gelbes, in Wasser mäßig lösliches Pulver. Das Produkt stellt ein wertvolles Aufhellungsmittel für lineare Polyamidfasern, wie Nylon usw., dar und zeigt ähnliche Eigenschaften wie die in Beispiel 1 beschriebene Verbindung.

Der im obigen Beispiel verwendete 4-Amino-stilben-2-sulfonsäure-phenylester wird auf folgende Weise erhalten:

#### Beispiel 4



27,8 Teile 4-Amino-stilben-2-methylsulfon werden mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure in 200 Teilen Eisessig warm gelöst, 150—200 Teile Eis und Wasser zugegeben und bei einer Temperatur von 10—12° mit einer wässrigen Lösung von 6,9 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Man vereinigt die Diazoverbindung mit einer wässrigen Lösung von 22,3 Teilen 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 4,0 Teilen Natriumhydroxyd und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff isoliert und gewaschen. Hierauf wird der feuchte o-Aminoozofarbstoff in warmem Pyridin gelöst, ein Gemisch von 60 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in 240 Teilen Wasser und 120 Teilen Ammoniak zugegeben und bis zur vollständigen Oxydation des Farbstoffes bei Wasserbadtemperatur verrührt. Nach dem Erkalten wird unter Zugabe von Kochsalz die wässrige, kupfersalzhaltige Schicht vom Pyridin abgetrennt, die pyridinische Schicht mehrfach mit ammoniakhaltiger Kochsalzlösung gewaschen und hierauf unter Zugabe von 10 Teilen Natriumhydroxyd und 2—5 Teilen Natriumhydroxyd des Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert. Das Rückprodukt zur weiteren Reinigung in heißem, wässrigem Dimethylformamid gelöst und unter Zugabe von etwas Tierkohle heiß filtriert. Das Filtrat wird in das 4—5fache Volumen einer etwa 10%igen Kochsalzlösung gegossen,

35,1 Teile 4-Nitro-stilben-2-sulfonsäure-phenylester werden nach dem Verfahren von Beispiel 3 mit 50 Teilen angeläuteten Gußeisenspänen in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser reduziert. Man erhält den 4-Aminostilben-2-sulfonsäure-phenylester als gelblichweißes Pulver. Das Produkt zeigt aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 121—123°.

das ausgeschiedene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-5'-methylsulfon-6'-sulfonsäure als ein gelbes, in Wasser schwer, in Dimethylformamid oder Äthylenglykolmonomethyläther leicht lösliches Pulver. Das Produkt kann zum Aufhellen von linearen Polyamidfasern, wie Nylon, verwendet werden. Es ist wie die in Beispiel 1 beschriebene Verbindung vorzüglich chlor- und sehr gut lichtecht.

Ein Produkt von ähnlichen Eigenschaften wird erhalten, wenn die 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure im obigen Beispiel durch 22,3 Teile 2-Amino-naphthalin-5-sulfonsäure ersetzt wird. Das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-5'-methylsulfon-5'-sulfonsäure wird als schwer wasserlösliches, gelbes Pulver erhalten.

Ersetzt man im obigen Beispiel das 4-Amino-stilben-2-methylsulfon durch 35,3 Teile 4-Amino-stilben-2-(1,3-dimethylphenylsulfon) und oxydiert den erhaltenen o-Aminoozofarbstoff nach der oben beschriebenen Methode zur Triazolverbindung, so erhält man das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-5'-(1,3-dimethylphenylsulfon)-6'-sulfonsäure als gelbliches Pulver. Diese Verbindung ist in Wasser schwer, in Dimethyl-

stoff in warmem Pyridin gelöst und, wie in Beispiel 2 beschrieben, mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung zur Triazolverbindung oxydiert und anschließend gereinigt. Man erhält das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfonsäure-dimethylamid-6-sulfonsäure als in Wasser schwer lösliches, gelbliches Pulver. Das Produkt stellt ein wertvolles Aufhellungsmittel für lineare Polyamidfaser, wie Nylon, dar. Die mit dieser Verbindung erhaltenen Aufhellungseffekte zeichnen sich durch ihre ausgezeichnete Chlorocheitheit und eine sehr gute Lichtechtheit aus.

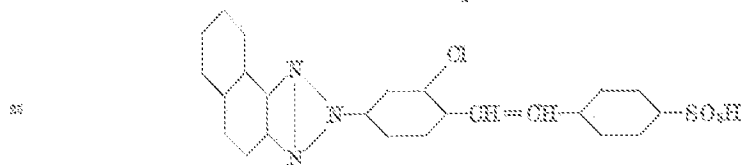
Ein Produkt von ganz ähnlichen Eigenschaften wird erhalten, wenn in obigem Beispiel die 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure durch 22,3 Teile 2-Amino-naphthalin-5-sulfonsäure ersetzt wird. Das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfonsäure-dimethylamid-5-sulfonsäure

wird als gelbliches, in Wasser schwer lösliches Pulver erhalten.

Das im obigen Beispiel verwendete 4-Amino-stilben-2-sulfonsäure-dimethylamid wird auf folgende Weise hergestellt:

32,4 Teile 4-Nitro-stilben-2-sulfonsäurechlorid werden unter Eiskühlung in 100 Teile einer etwa 23%igen, wässrigen Dimethylaminlösung eingetragen und einige Stunden bei einer Temperatur von 0—5°, dann während 1 Stunde bei einer Temperatur von 60—65° verrührt. Nach dem Erhitzen wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gut gewaschen und der Niederschlag mit 30 Teilen Gufkessenspanen und 5 Teilen Essigsäure in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser reduziert. Man erhält das 4-Amino-stilben-2-sulfonsäure-dimethylamid als gelbliches Pulver. Es zeigt aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 134—136°.

#### Beispiel 6



30,95 Teile 4-Amino-2-chlor-stilben-4'-sulfonsäure werden mit 4,6 Teilen Natriumhydroxyd in Wasser gelöst, 6,9 Teile Natriumnitrit zugegeben und bei einer Temperatur von 10—12° mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure indirekt diaziiert. Die Suspension der Diazoverbindung wird mit einer wässrigen Lösung von 14,3 Teilen 2-Amino-naphthalin und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure bei einer Temperatur von 12—15° vereinigt und die mineralische Reaktion der Kupplung durch Zugabe einer wässrigen Lösung von 40 Teilen kristallisiertem Natriumacetat allmählich abgestempft. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff abfiltriert und gewaschen. Man löst hierauf den feuchten o-Aminosozofarbstoff in heißem Pyridin und oxydiert ihn mit einer Mischung von 60 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in 240 Teilen Wasser und 120 Teilen konzentriertem Ammoniak bei

einer Temperatur von 90—95° zur Triazolverbindung. Man entkuppert und reinigt das Rohprodukt wie in Beispiel 2 beschrieben und trocknet es im Vakuum. Die 2-(2'-Chlor-stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-4''-sulfonsäure stellt als Natriumsalz ein gelbes Pulver dar. Die Verbindung ist in Wasser schwer, in Dimethylformamid oder Äthylenglykolmonomethyläther leicht löslich und stellt ein wertvolles Aufhellungsmittel für lineare Polyamidfaser, wie Nylon, dar. Die mit ihr behandelten Faser zeigen eine reine Weißfärbung, welche gute Behaltlichkeit, insbesondere eine vorzügliche Chlorocheitheit und eine gute Lichtechtheit, aufweist.

Ersetzt man im obigen Beispiel das 2-Amino-naphthalin durch 22,3 Teile 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure und oxydiert den erhaltenen o-Aminosozofarbstoff zur Triazolverbindung, so erhält man das Dinatriumsalz

der 2-(2'-Chlor-äthyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-6',4'''-disulfonsäure als gelbliches, in Wasser gut lösliches Pulver.

Diese Verbindung zieht aus verdünnten wässrigen Lösungen auf Cellulosefasern und verleiht diesen im Tageslicht ein weißeres Aussehen. Die damit erhaltene Aufhellung zeichnet sich durch hervorragende Chlorresistenz und eine sehr gute Lichtechtheit aus.

Resetzt man die 4-Amino-2-chlor-äthylben-4'-sulfonsäure durch 22,35 Teile 4-Amino-2-chlor-äthylben, koppelt die Diazoverbindung mit 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure und oxydiert den erhaltenen o-Aminoazofarbstoff zum Natriumsalz der 2-(2'-Chlor-äthyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-6'-sulfonsäure, so erhält man ebenfalls ein wertvolles Aufhellungsmittel für lineare Polyamidfasern, wie Nylon.

Resetzt man ferner die 4-Amino-2-chlor-äthylben-4'-sulfonsäure durch 22,6 Teile 4-Amino-2-methoxy-äthylben, koppelt deren Diazoverbindung mit 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure und oxydiert den erhaltenen o-Aminoazofarbstoff zur entsprechenden Triazolverbindung, so erhält man das Natriumsalz der 2-(2'-Methoxy-äthyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-6'-sulfonsäure als gelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das Produkt kann zum Anheften von linearen Polyamidfasern, wie Nylon, verwendet werden. Es verleiht den damit behandelten Fasern im Tageslicht ein weißeres Aussehen von grünlichblauer Nuance.

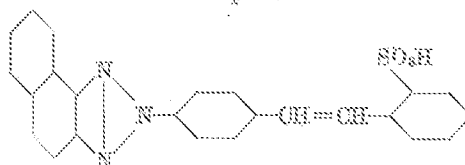
Die im obigen Beispiel verwendeten 4-Aminoäthylbenverbindungen erhält man nach der Methode von Meerwein [Journal für prakt. Chemie (2) 152, 256 (1939)] wie folgt:

a) Durch Umsetzung der Diazoverbindung von 17,3 Teilen 4-Nitro-2-chlor-1-aminobenzol mit der Lösung von 22,8 Teilen Zimtsäure-4-sulfonsäure, 4 Teilen Natriumhydroxyd, 40 Teilen Natriumacetat und 10 Teilen kristallisiertem Kupfer-II-chlorid in 200 Teilen Wasser wird unter Stickstoff- und Kohlendioxydabspaltung die 4-Nitro-2-chloräthylben-4'-sulfonsäure erhalten, welche man in wässriger Lösung mit Gußeisenspänen und Salzsäure zur 4-Amino-2-chloräthylben-4'-sulfonsäure reduziert;

b) durch Umsetzung derselben Diazoverbindung mit einer Mischung der Lösungen von 14,8 Teilen Zimtsäure in 200 Teilen Aceton und von 40 Teilen Natriumacetat und 10 Teilen Kupfer-II-chlorid in 200 Teilen Wasser erhält man das 4-Nitro-2-chloräthylben als gelbes Pulver, das man in einem Gemisch von Äthylenglykoldimonomethyläther und Wasser mit Gußeisenspänen und Salzsäure zum 4-Amino-2-chloräthylben reduziert, welches als hellgelbes Pulver erhalten wird;

c) durch Umsetzung der Diazoverbindung von 16,8 Teilen 4-Nitro-2-methoxy-1-aminobenzol mit 14,8 Teilen Zimtsäure unter den sub b) mitgeteilten Bedingungen und Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe erhält man 4-Amino-2-methoxy-äthylben als hellgelbes Pulver.

#### Beispiel 7



27,5 Teile 4-Amino-äthylben-2'-sulfonsäure werden mit 4,0 Teilen Natriumhydroxyd in Wasser gelöst, 6,9 Teile Natriumnitrit hinzugefügt und bei einer Temperatur von 10—12° mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure indiziert diazotiert. Die erhaltene Diazosuspension wird mit einer wässrigen Lösung von 14,8 Teilen 2-Amino-naphthalin und 10 Teilen konzen-

trierter Salzsäure bei einer Temperatur von 15—18° vermischt. Durch allmähliche Zugabe einer wässrigen Lösung von 40 Teilen kristallisiertem Natriumacetat wird die Reaktion der Kupplung schwach mineralisauer gehalten. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff abfiltriert und gewaschen. Der feuchte o-Amino-azofarbstoff wird nun bei einer Tem-

peratur von 90—95° in Pyridin gelöst, eine Mischung von 60 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in 240 Teilen Wasser und 120 Teilen konzentriertem Ammoniak zugegeben und im Wasserbad bis zur vollständigen Oxydation des Farbstoffes verrührt. Nach dem Erkalten wird unter Zugabe von Kochsalz die wässrige kupfersalzhaltige Schicht vom Pyridin abgetrennt, die pyridinische Schicht mehrfach mit ammoniakalischer Kochsalzlösung gewaschen und hierauf unter Zugabe von 10 Teilen Natriumhydroxyd und 2—5 Teilen Natriumhydrosulfid das Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert. Zur weiteren Reinigung wird das Reizprodukt in heißem, wässrigem Dimethylformamid gelöst und unter Zugabe von Tierkohle heiß filtriert. Das Filtrat wird in das 4—5fache Volumen einer etwa 10%igen Kochsalzlösung gegeben, das ausgeschiedene Produkt abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Natriumsalz der 2-(Stilb-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfonsäure stellt ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. Die Verbindung ist ein wertvolles Aufhellungsmittel für Cellulosefasern, lineare Polyamidfasern, wie Nylon, sowie für Seifen und synthetische Waschmittel. Die damit erhaltenen Aufhellungseffekte zeichnen sich durch eine vorzügliche Chlorsechtheit und eine sehr gute Lichtechtheit aus.

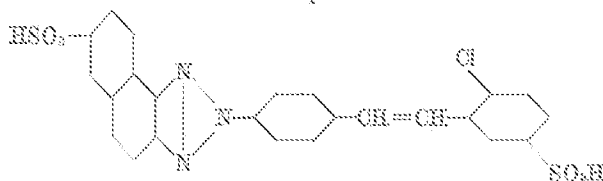
Einsetzt man in obigen Beispiel das 2-

Amino-naphthalin durch eine Lösung des Natriumsalzes von 22,8 Teilen 2-Amino-naphthalin-5- bzw. -6-sulfonsäure und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat und oxydiert hierauf den erhaltenen o-Aminonaphtharistoff zum Dinatriumsalz der 2-(Stilb-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfonsäure bzw. -6-sulfonsäure, so erhält man Produkte von gleichfalls sehr wertvollen Eigenschaften. Diese Verbindungen sind gelbe, in Wasser leicht lösliche Pulver, ihre verdünnten Lösungen sind fast farblos. Sie ziehen aus wässrigen Lösungen auf Cellulosefasern und verleihen diesen im Tageslicht ein weißeres Aussehen. Die erhaltenen Aufhellungseffekte zeichnen sich durch eine vorzügliche Chlorsechtheit und eine sehr gute Lichtechtheit aus.

Die in diesem Beispiel verwendete 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure wird auf folgenden Weg erhalten:

18,8 Teile 4-Nitro-phenylacessigsäure, 18,6 Teile 2-Sulfolobenzaldehyd und 5 Teile Piperidin werden während 4 Stunden bei einer Temperatur von 150—160° kondensiert. Man erhält die 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäure als gelbliches Pulver. 30,5 Teile 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäure werden nach dem Verfahren von Béchamp in Wasser mit 80 Teilen angelötetem Gußeisenspänen reduziert. Die 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure wird als blaßgelblicher Pulver erhalten.

#### Beispiel 8



30,95 Teile 4-Amino-2'-chlor-stilben-5'-sulfonsäure werden mit 4,0 Teilen Natriumhydroxyd in Wasser gelöst, 6,9 Teile Natriumnitrit zugegeben und bei einer Temperatur von 10—12° mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure indirekt diazotiert. Die so erhaltene Diazosuspension wird mit einer wässrigen Lösung von 22,2 Teilen 2-Amino-naphthalin-6-sulfon-

säure, 4,0 Teilen Natriumhydroxyd und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat bei einer Temperatur von 12—15° vereinigt. Nach beendeter Kupplung wird der o-Aminonaphtharistoff abfiltriert und gewaschen. Hierauf wird der Farbstoff, wie in Beispiel 7 beschrieben, in heißem Pyridin gelöst, mit einem Gemisch von 60 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in

240 Teilen Wasser und 120 Teilen konzentriertem Ammoniak bei einer Temperatur von 90—95° zur Triazolverbindung oxydiert und anschließend entkupfert und gereinigt. Das Di-natriumsalz der 2-(2'''-Chlor-äthyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-5'''-6'-disulfonsäure stellt ein in Wasser gut fließendes, gelbliches Pulver dar. Die Verbindung zieht aus ihren verdünnten, wässrigen Lösungen auf Cellulosefasern und verleiht ihnen ein weißeres Aussehen im Tageslicht. Die so erhaltenen Aufhellungseffekte zeichnen sich durch vorzügliche Chloreschtheit und sehr gute Lichtechtheit aus.

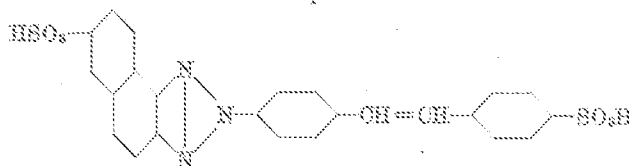
Man erhält ein in Wasser schwerer fließendes Produkt mit gleichfalls wertvollen Eigenschaften, wenn man die Diazosuspension der 4-Amino-2'-chlor-äthylben-5'-sulfonsäure mit einer wässrigen Lösung von 14,8 Teilen 2-Amino-naphthalin und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure vereinigt und die Mineralsäure Reaktion der Kupplung allmählich durch Zugabe einer wässrigen Lösung von 40 Teilen

kristallisiertem Natriumacetat abstrupft und den erhaltenen o-Aminozofarbstoff wie oben beschrieben zur Triazolverbindung oxydiert. Nach der Reinigung erhält man das Natriumsalz der 2-(2'''-Chlor-äthyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-5'''-sulfonsäure als gelbliches Pulver. Diese Verbindung verleiht sowohl Cellulosefasern als auch linearen Polyamidfasern, wie Nylon, sowie Seifenpulvern und synthetischen Waschmitteln ein weißeres Aussehen im Tageslicht.

Die in diesem Beispiel genannte 4-Amino-2'-chlor-äthylben-5'-sulfonsäure wird auf folgendem Wege erhalten:

18,5 Teile 4-Nitrophenylsigsäure, 22 Teile 2-Chlorbenzaldehyd-5-sulfonsäure und 6 Teile Piperidin werden bei einer Temperatur von 150—160° während 4 Stunden kondensiert. Man erhält die 4-Nitro-2'-chlor-äthylben-5'-sulfonsäure als gelbliches Pulver, das nach dem Verfahren von Béchamp reduziert wird. Die 4-Amino-2'-chlor-äthylben-5'-sulfonsäure ist ein blaßgelbliches Pulver.

### Beispiel 3



27,5 Teile 4-Amino-äthylben-4'-sulfonsäure werden mit 4,0 Teilen Natriumhydroxyd in Wasser gelöst, 6,9 Teile Natriumnitrit hinzugefügt und bei einer Temperatur von 10—12° indirekt diazotiert. Die erhaltene Diazosuspension wird mit einer wässrigen Lösung von 22,8 Teilen 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 4,0 Teilen Natriumhydroxyd und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat bei einer Temperatur von 12—15° vereinigt. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, abfiltriert und gewaschen. Hierauf wird der feuchte o-Aminozofarbstoff mit 20 Teilen wässrigem konzentriertem Ammoniak in einer 20%igen, wässrigen Pyridinlösung heiß gelöst und diese Lösung mit einem Gemisch von

60 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in 240 Teilen Wasser und 120 Teilen konz. Ammoniakwasser vereinigt und bis zur vollständigen Oxydation des Farbstoffes auf einer Temperatur von 90—95° gehalten. Anschließend wird das Gemisch durch Zugabe von Kochsalz getrennt, die pyridinische Schicht mehrfach mit ammoniakalischer Kochsalzlösung gewaschen und dann unter Zugabe von 10 Teilen Natriumhydroxyd und 4—8 Teilen Natriumhydroxydsulfat das Pyridin mit Wasserdampf abgetrieben. Das Rohtriazol wird zur weiteren Reinigung in heißem Äthylenglykoldimethyläther gelöst, die heiße Lösung unter Zugabe von Tierkohle heiß filtriert und hierauf in das 4—5fache Volumen einer 10%igen

Kochsalzlösung gegossen. Nach Abfiltrieren und Trocknen erhält man das Dinatriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-4'''-6'-disulfonsäure als gelbliches, in Wasser gut lösliches Pulver. Das Produkt ist ein wertvolles Aufhellungsmittel für Cellulosefasern. Die erhaltenen Aufhellungseffekte zeichnen sich durch eine vorzügliche Chlorsechtheit und eine sehr gute Lichtechtheit aus.

Vermischt man eine nach obigem Beispiel erhaltene Suspension der Diazoverbindung von 4-Amino-stilben-4'-sulfonsäure mit einer wässrigen Lösung von 14,8 Teilen 2-Amino-naphthalin und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure unter allmählicher Zugabe von 40 Teilen kristallisiertem Natriumacetat, so erhält man nach der Oxydation des o-Aminozofarbstoffes das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-4'''-sulfonsäure als gelbliches, in Wasser schwer, in Dimethylformamid oder Äthylenglykolmonomethyläther leicht lösliches Pulver.

Diese Verbindung ist ein wertvolles Aufhellungsmittel für Cellulose- und für kreisere Polyamidfasern, wie Nylon. Sie verleiht diesen mehr oder weniger weißen Substraten im

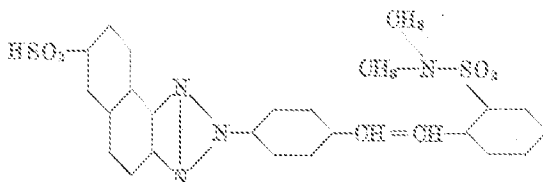
Tageslicht ein weiteres Aussehen. Die damit erzeugten Aufhellungseffekte zeichnen sich durch eine sehr gute Lichtechtheit und eine vorzügliche Chlorsechtheit aus.

Die in diesem Beispiel verwendete 4-Amino-stilben-4'-sulfonsäure wird auf folgenden Wegen hergestellt:

a) 18,3 Teile 4-Nitro-phenylsulfonsäure, 18,6 Teile 4-Sulfobenzaldehyd (erhältlich durch Umsetzung von 4-Chlorbenzaldehyd mit Natriumsulfid bei 180—185°) und 6 Teile Piperidin werden während 4 Stunden bei einer Temperatur von 160—170° kondensiert. Man erhält die 4-Nitrostilben-4'-sulfonsäure als gelbliches Pulver.

b) 13,8 Teile 4-Nitranilin werden mit 22,8 Teilen 4-Sulfocinchonsäure nach dem Verfahren von Meerwein unter den in Beispiel 6 beschriebenen Bedingungen zu 4-Nitro-stilben-4'-sulfonsäure umgesetzt. 30,5 Teile 4-Nitro-stilben-4'-sulfonsäure werden nach dem Verfahren von Déchamp in Wasser mit 30 Teilen angeläuteten Gaußkreuspänen in Gegenwart von 5 Teilen Salzsäure reduziert. Man erhält die 4-Aminostilben-4'-sulfonsäure als blassgelbliches Pulver.

#### Beispiel 10



30,2 Teile 4-Amino-stilben-4'-sulfonsäuredimethylamid werden in 100 Teilen Eisessig mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure gelöst, 80 Teile Eis zugegeben und mit einer wässrigen Lösung von 6,9 Teilen Natriumnitrit bei einer Temperatur von 10—12° diazotiert. Die erhaltene Diazoverbindung wird hierauf mit einer wässrigen Lösung von 22,3 Teilen 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 4,6 Teilen Natriumhydroxyd und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat bei einer Temperatur von 12—15° vermischt. Nach beendeter Kupplung wird der o-Aminozofarbstoff in heißem Pyri-

din gelöst und dann mit einer Mischung von 60 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in 240 Teilen Wasser und 120 Teilen konzentriertem Ammoniak bei einer Temperatur von 90—95° zur Triazolverbindung oxydiert. Das Rohprodukt wird weiter wie in Beispiel 2 beschrieben entkupfert und gereinigt. Man erhält das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2'''-sulfonsäuredimethylamid-6'-sulfonsäure als gelbliches Pulver. Das in Wasser schwer, in Dimethylformamid oder Äthylenglykolmonomethyläther leicht lösliche Produkt zieht aus seinen verdünnten wässrigen

Lösungen auf Cellulosefasern und auf lineare Polyamidfasern und verleiht diesen Substraten ein weißeres Aussehen im Tageslicht. Die erhaltenen Aufhellungseffekte zeichnen sich durch gute Lichtechtheit sowie durch vorzügliche Chlorbeständigkeit aus.

Ein ähnliches, zum Aufheilen von Cellulosefasern geeignetes Produkt wird erhalten, wenn in obigem Beispiel die 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure durch 30,3 Teile 2-Amino-naphthalin-5,7-disulfonsäure ersetzt wird. Das erhaltene Dinatriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2'''-sulfonsäure-dimethylamid-5',7'-disulfonsäure stellt ein in Wasser gut lösliches, gelbliches Pulver dar. Seine verdünnten, wässrigen Lösungen sind praktisch farblos.

Das 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-dimethylamid kann im obigen Beispiel auch durch 35,6 Teile 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-cyclohexylamid ersetzt werden. Durch Umsetzung der Diazoverbindung mit 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure und Oxydation des o-Aminoazofarbstoffes zur Triazolverbindung wird das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2'''-sulfonsäure-cyclohexylamid-5'-sulfonsäure als gelbliches, in Wasser schwer, in Dimethylformamid oder Äthylenglykolmonomethyläther leicht lösliches Pulver erhalten. Das Produkt ist ein vorzügliches Aufhellungsmittel für Fasern aus linearen Polyamiden, wie Nylon oder Perlon.

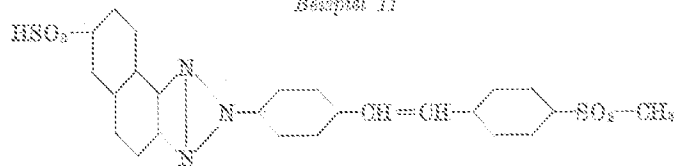
Ein Produkt mit ähnlichen Eigenschaften wird erhalten, wenn die 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure durch 30,3 Teile 2-Amino-naphthalin-5,7-disulfonsäure ersetzt wird. Das Dinatriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2'''-sulfonsäure-cyclohexylamid-5',7'-disulfonsäure stellt ein gelbliches, in Wasser mäßig lösliches Pulver dar.

Das im obigen Beispiel verwendete 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-dimethylamid wird auf folgende Weise dargestellt: 32,7 Teile des Natriumsalzes der in Beispiel 7 beschriebenen 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäure werden in ein Gemisch von 200 Teilen Phosphoroxycchlorid und 40 Teilen Phosphorpentachlorid eingetragen und während 4 Stunden bei einer Temperatur von 102—105° verrührt. Durch Eintragen des Reaktionsgemisches in Eis und Wasser bei einer Temperatur von unter 5° werden die Phosphorsäurehalogenide zersetzt. Das ausgeschiedene 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäurechlorid wird abfiltriert, mit Wasser gut angewaschen und im Vakuum bei einer Temperatur von 50—55° getrocknet.

32,4 Teile 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäurechlorid werden bei einer Temperatur von 0 bis 5° in 100 Teile einer etwa 23%igen wässrigen Dimethylaminlösung eingetragen. Dann wird einige Stunden bei 0—5° und anschließend 1 Stunde bei 40—50° verrührt. Nach dem Erkalten wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Wasser gut gewaschen. Dann wird das erhaltene Produkt nach dem Verfahren von Böschamp mit 90 Teilen Aufseisenspänen in Gegenwart von 5 Teilen Salzsäure in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser reduziert. Man erhält das 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-dimethylamid als schwach gelbliches Pulver. Es zeigt aus Benzol umkristallisiert den Schmelzpunkt 121—123°.

Ersetzt man das Dimethylamin durch ein Gemisch von 100 Teilen Wasser und 25 Teilen Cyclohexylamin und reduziert das so erhaltene 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäure-cyclohexylamid, so erhält man das 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-cyclohexylamid als hellgelbliches Pulver. Das Produkt zeigt aus Benzol umkristallisiert den Schmelzpunkt 139—141°.

Beispiel 11



Man diazotiert 27,8 Teile 4-Amino-stilben-4'-methylsulfon wie im Beispiel 10 für das 4-Aminostilben-2'-sulfonsäure-dimethylamid beschrieben. Durch Kupplung der Diazoverbindung mit 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure und Oxydation des o-Aminozufarbstoffes unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel 10 zur Triazolverbindung wird das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2'''-methylsulfon-6'-sulfonsäure als gelbliches Pulver erhalten. Das in Wasser schwer lösliche Produkt ist ein ausgezeichnetes Mittel zum Anfärben von Cellulosefasern. Es kann weiter zum Anfärben von linearen Polyamidfaseren, wie Nylon usw., verwendet werden.

Ein Produkt von ähnlichen Eigenschaften wird erhalten, wenn man anstelle des 4-Aminostilben-4'-methylsulfons 27,8 Teile 4-Aminostilben-2'-methylsulfon verwendet. Das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2'''-methylsulfon-6'-sulfonsäure stellt ein gelbliches, in Wasser schwer lösliches Pulver dar.

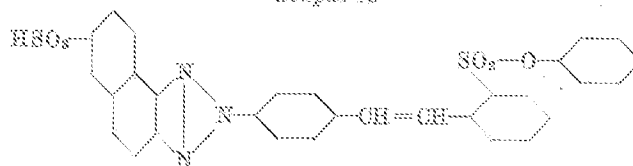
a) Das 4-Amino-stilben-4'-methylsulfon wird wie folgt erhalten: 18,4 Teile 4-Methylsulfonyl-benzaldehyd werden mit 12,2 Teilen 4-Nitro-phenylacessigsäure und 2 Teilen Piperidin während 4 Stunden bei einer Temperatur von 150—160° kondensiert. Man erhält das 4-Nitro-stilben-4'-methylsulfon als gelbes Pulver. Aus Eisessig umkristallisiert zeigt es den Schmelzpunkt 235—237°. 30,3 Teile dieses

4-Nitro-stilben-4'-methylsulfons werden nach dem Verfahren von Béchamp in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser reduziert. Das 4-Amino-stilben-4'-methylsulfon stellt ein gelbliches Pulver dar.

b) Das 4-Amino-stilben-2'-methylsulfon wird auf folgende Weise hergestellt:

32,4 Teile 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäureschlo-  
nid werden mit einer Lösung von 22 Teilen Natriumsulfit und 5 Teilen Natriumhydroxyd in 200 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 20—30° in das Natriumsalz der 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäure übergeführt. Das Natriumhydroxyd wird im Verlauf einiger Stunden derart zugesetzt, daß das Reaktionsgemisch immer eine schwach phenolphthaleinalkalische Reaktion aufweist. Hiernach werden 31,1 Teile 4-nitro-stilben-2'-sulfonsaures Natrium in 200 Teilen Xylol mit 20 Teilen Dimethylacetat und 20 Teilen Magnesiumoxyd während 4—5 Stunden unter Rückfluß verrührt. Das erhaltene 4-Nitro-stilben-2'-methylsulfon stellt ein gelbes Pulver dar, welches aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 147—149° zeigt. Werden 30,3 Teile dieses 4-Nitro-stilben-2'-methylsulfons nach dem Verfahren von Béchamp mit 30 Teilen angesätzten Gußkesseln in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser reduziert, so erhält man das 4-Amino-stilben-2'-methylsulfon als gelbes Pulver, das aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 147—149° zeigt.

Beispiel 12



Man diazotiert 35,1 Teile 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-phenylester, koppelt mit 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure und oxydiert den erhaltenen o-Aminozufarbstoff zur Triazolverbindung unter den im Beispiel 10 angegebenen Bedingungen. Man erhält so das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-

triazol-2'''-sulfonsäure-phenylester-6'-sulfonsäure als gelblichgelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das Produkt ist ein wertvolles Anfärbungsmittel für lineare Polyamidfaseren, wie Nylon.

Der 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-phenylester wird wie folgt erhalten:

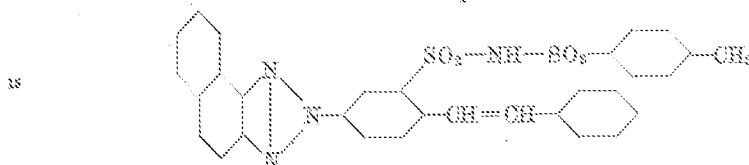


82,4 Teile 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäurechlorid werden langsam in ein Gemisch von 10 Teilen Phenol, 4,5 Teilen Natriumhydroxyd und 20 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 60—65° und phenolphthaleinalkalischer Reaktion eingetragen. Anschließend wird noch 1 Stunde bei einer Temperatur von 60—65° verrührt, dann abgeseiht, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum stellt der 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäure-

phenylester ein schwach bräunliches Pulver dar.

25,1 Teile dieses 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäure-phenylesters werden nach dem Verfahren von Béchamp mit 30 Teilen angestauten Gußkesselpänen in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser reduziert. Man erhält den 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-phenylester als gelbliche, harzige Masse.

### Beispiel 13



42,8 Teile 4-Amino-stilben-2-(p-methylphenyl)-disulfimid werden mit 4,0 Teilen Natriumhydroxyd in Wasser gelöst, 6,9 Teile Natriumnitrit zugegeben und bei einer Temperatur von 10—12° mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure indirekt diazotiert. Die erhaltene Diazosuspension wird mit einer Lösung von 14,8 Teilen 2-Amino-naphthalin und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure in 250 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 12—15° vermischt und die stark mineralsaure Reaktion des Gemisches durch entsprechende Zugabe von etwa 40 Teilen kristallisiertem Natriumacetat im schwach mineralsauren Bereich gehalten. Nach beendeter Kupplung wird der o-Aminoazofarbstoff abfiltriert, gewaschen und hierauf in 500 Teilen warmen Pyridins gelöst. Zur Oxydation des Farbstoffes wird ein Gemisch von 60 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in 240 Teilen Wasser und 120 Teilen konzentriertem Ammoniak zugesetzt und bis zum vollständigen Verschwinden des Farbstoffes bei einer Temperatur von 90—95° verrührt. Nach dem Erkalten wird unter Zusatz von Kochsalz die kupfersalzhaltige Schicht vom Pyridin abgetrennt, die pyridinische Schicht mehrfach mit ammoniakalischer Kochsalzlösung ausgewaschen und hierauf unter Zugabe von 10 Teilen Natriumhydroxyd und 3—6 Teilen Natrium-

hydroxyd das Pyridin abdestilliert. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert und mit warmem Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt in heißem, wässrigem Dimethylformamid gelöst und unter Zusatz von Tierkohle heiß filtriert. Die erhaltene Lösung wird anschließend in das 4—6-fache Volumen einer etwa 10%igen Kochsalzlösung gegossen, das ausgeschiedene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Natriumsalz des 2-(Stilben-4')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-(p-methylphenyl)-disulfimids wird als gelbliches, in Wasser schwer, in Äthylenglykolmonomethyläther oder Dimethylformamid leicht lösliches Pulver erhalten. Dieses Produkt ist ein ausgezeichnetes Aufhellungsmittel für lineare Polyamidfasern, wie Nylon oder Perlon. Das mehr oder weniger gelbliche Substrat zeigt nach der Behandlung mit wässrigen Lösungen der neuen Triazolverbindung im Tageslicht ein weißeres Aussehen. Die Weißtönung zeichnet sich durch eine vorzügliche Chlorbeständigkeit und eine gute Lichtechtheit aus.

Eine in Wasser leichter lösliche, ebenfalls gut aufhellende Verbindung wird erhalten, wenn die im obigen Beispiel genannte Diazoverbindung mit einer wässrigen Lösung von 22,3 Teilen 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure,

4,0 Teilen Natriumhydroxyd und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat vereinigt wird. Durch Oxydation des o-Amino-azofarbstoffes in wässriger Lösung mit einem Gemisch von 60 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in 240 Teilen Wasser und 120 Teilen konzentriertem Ammoniak in wässriger Lösung, erhält man nach der Aufarbeitung und Reinigung das Dinatriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2',4,5)-1,2,3-triazol-2''-(p-methyl-phenyl)-disulfimid-6'-sulfonsäure als ein gelbliches Pulver.

Ersetzt man das 4-Amino-stilben-2-(p-methyl-phenyl)-disulfimid durch 41,1 Teile 4-Amino-stilben-2-phenyldisulfimid bzw. durch 44,8 Teile 4-Amino-stilben-2-(p-chlor-phenyl)-disulfimid und setzt die so erhaltene Diazosuspension mit einer wässrigen Lösung von 14,5 Teilen 2-Amino-naphthalin und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure in schwach mineral-saurem Bereich um, so erhält man nach der Oxydation des entsprechenden o-Aminoazofarbstoffes das 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2',4,5)-1,2,3-triazol-2''-phenyldisulfimid bzw. des 2''-(p-chlor-phenyl)-disulfimid. Diese Verbindungen stellen als Natriumsalze gelbliche, in Wasser schwer lösliche Pulver dar. Sie sind sehr wertvolle Aufhellungsmittel für lineare Polyamidfasern, wie Nylon oder Perlon. Ähnlich wirksame Produkte werden erhalten, wenn das 4-Amino-stilben-2-(p-methyl-phenyl)-disulfimid durch 35,2 Teile 4-Amino-stilben-2-methyldisulfimid oder durch 39,8 Teile 4-Amino-stilben-2-benzoylsulfimid ersetzt wird. Das so erhaltene 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2',4,5)-1,2,3-triazol-2''-methyldisulfimid bzw. das 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2',4,5)-1,2,3-triazol-2''-benzoylsulfimid stellen gleichfalls in Wasser schwer lösliche, gelbliche Verbindungen dar.

In Wasser leichter lösliche Verbindungen werden erhalten, wenn die Diazoverbindungen des 4-Amino-stilben-2-phenyldisulfimids bzw. des 2-(p-chlor-phenyl)-disulfimids oder des 2-methyldisulfimids oder des 2-benzoylsulfimids mit einer wässrigen Lösung von 22,3 Teilen 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 4,0 Teilen Natriumhydroxyd und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat umgesetzt werden.

Durch Oxydation der o-Aminoazofarbstoffe werden die Dinatriumsalze der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2',4,5)-1,2,3-triazol-2''-phenyldisulfimid-6'-sulfonsäure bzw. der 2''-(p-chlor-phenyl)-disulfimid-6'-sulfonsäure bzw. der 2''-methyldisulfimid-6'-sulfonsäure bzw. der 2''-benzoylsulfimid-6'-sulfonsäure als gelbliche Pulver erhalten.

Die im obigen Beispiel verwendeten Amino-stilbenverbindungen werden auf folgendem Wege erhalten:

32,4 Teile 4-Nitro-stilben-2-sulfonsäurechlorid werden unter Eiskühlung in 100 Teile einer wässrigen, 5%igen Ammoniaklösung eingetragen, einige Stunden erst bei einer Temperatur von 0-5° und dann während 1 Stunde bei 60-65° verrührt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und anschließend getrocknet. Das 4-Nitro-stilben-2-sulfamid stellt ein gelbes Pulver dar.

30,5 Teile dieses 4-Nitro-stilben-2-sulfamids werden in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser mit 21 Teilen p-Toluolsulfonchlorid und 8-10 Teilen Natriumhydroxyd bei einer Temperatur von 70 bis 80° verrührt. Das so erhaltene 4-Nitro-stilben-2-(p-methyl-phenyl)-disulfimid wird nach dem Verfahren von Béchamp mit 30 Teilen Gulsäureanhydrid in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser zu 4-Amino-stilben-2-(p-methyl-phenyl)-disulfimid reduziert. Das Produkt stellt nach dem Trocknen ein gelbliches Pulver dar.

Die weiter genannten Verbindungen werden erhalten, indem das p-Toluolsulfonchlorid durch 18 Teile Benzolsulfonchlorid oder 23 Teile 4-Chlor-benzol-sulfonchlorid oder 12 Teile Methylsulfonchlorid ersetzt wird. Zur Herstellung des 4-Nitrostilben-2-benzoylsulfimids wird das 4-Nitrostilben-2-sulfamid mit Benzoylchlorid in Pyridin umgesetzt und die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert.

Die in den Beispielen 1 und 10 erwähnten Verbindungen können wie folgt verwendet werden:

a) Weiße Baumwollpopeline wird mit 0,04 % (bezogen auf das Gewebegewicht) des

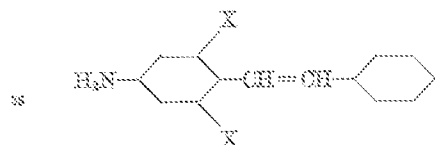
nach Beispiel 1 erhaltenen Stilbnaphtotriazols in Gegenwart von 5% Glaubersalz (bezogen auf das Gewebegewicht) 15 Minuten lang bei 40° in einem Bad vom Flottenverhältnis 1:50 behandelt. Nach dem Spülen und Trocknen besitzt der behandelte Stoff ein bedeutend weißeres Aussehen als vor der Behandlung.

b) 1 Teil Weißwäsche, wie z.B. Kleideranzüge, Leintücher usw., wird in 10 Teilen einer Waschflotte, welche 3 g Kernseife, 2 g Soda und 0,002 g des nach Beispiel 1 erhaltenen Stilbnaphtotriazols im Liter enthält, in üblicher Weise bei 90–100° gewaschen, gespült und getrocknet. Man erhält eine blendend weiße Wäsche, welche keinen unangenehmen Restriech aufweist.

c) 10 Teile schwach gelblicher Nylonstoff werden in einem Flottenbad vom Flottenverhältnis 1:60, das 0,02 Teile des Aufhellungsmittels gemäß Beispiel 10 und 1 Teil Kochsalz enthält, während 30 Minuten bei 85–90° gefärbt. Man spült mit kochtem Wasser und trocknet an der Luft. Der so behandelte Stoff zeigt im Tageslicht ein viel weißeres Aussehen als der unbehandelte.

#### PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung neuer fluoreszierender Monotriazolverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine diazotierte 4-Aminostilbenverbindung der Formel



welche in den Stellungen X von Sulfonsäuregruppen frei ist, aber in mindestens einem der Benzolreste einen Substituenten enthält, mit einem in Nachbarschaft zur Aminogruppe kuppelnden, gegebenenfalls substituierten Aminonaphthelin zum o-Aminosulfarbstoff vereinigt und diesen zur entsprechenden 1,2,2-Triazolverbindung oxydiert, wobei man die Komponenten so wählt, daß die aromatischen Reste keine farbersengenden und farbvertiefenden Substituenten, zusammen jedoch eine

bis vier sauer dissoziierende, unter Salzbildung wasserlöslich machende Gruppe enthalten.

#### UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2-Stellung eine Cyangruppe enthält.

2. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2-Stellung eine Carboxygruppe enthält.

3. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2'-Stellung einen elektrophilen Substituenten enthält.

4. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 4'-Stellung einen elektrophilen Substituenten enthält.

5. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2'-Stellung und in 4'-Stellung einen elektrophilen Substituenten enthält.

6. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2-Stellung einen nicht salzbildenden Substituenten und in 2'-Stellung einen elektrophilen Substituenten enthält.

7. Verfahren gemäß Patentanspruch und Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2'-Stellung eine Sulfonsäuregruppe enthält.

8. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2-Stellung einen in Wasser nicht sauerdissoziierenden Sulfonsubstituenten  $\text{SO}_2-\text{R}$  enthält, worin R den Rest einer Stickstoffbase bedeutet.

9. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in

2-Stellung einen in Wasser nicht sauer disso-  
zierenden Substituenten  $\text{SO}_2\text{---R}$  enthält,  
worin R den Rest einer aromatischen Hy-  
droxylverbindung bedeutet.

10. Verfahren gemäß Patentanspruch, da-  
durch gekennzeichnet, daß eine 4-Amino-  
stilbenverbindung verwendet wird, welche in  
2-Stellung einen in Wasser nicht sauer disso-  
zierenden Sulfonylsubstituenten  $\text{SO}_2\text{---R}$  ent-  
hält, worin R einen Alkylrest bedeutet.

11. Verfahren gemäß Patentanspruch, da-  
durch gekennzeichnet, daß eine 4-Amino-  
stilbenverbindung verwendet wird, welche in  
2-Stellung einen in Wasser nicht sauer disso-  
zierenden Sulfonylsubstituenten  $\text{SO}_2\text{---R}$  ent-

hält, worin R einen aromatischen Rest be-  
deutet.

12. Verfahren gemäß Patentanspruch, da-  
durch gekennzeichnet, daß eine 4-Amino-  
stilbenverbindung verwendet wird, welche in  
2-Stellung ein Halogenatom enthält.

13. Verfahren gemäß Patentanspruch, da-  
durch gekennzeichnet, daß eine 4-Amino-  
stilbenverbindung verwendet wird, welche in  
2-Stellung einen aliphatischen Rest enthält.

14. Verfahren gemäß Patentanspruch, da-  
durch gekennzeichnet, daß eine 4-Amino-  
stilbenverbindung verwendet wird, welche in  
2-Stellung einen aromatischen Rest enthält.

J. R. Geigy AG.